

(2.)



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 484 462 B1

⑩ DE 690 23 650 T 2

⑥1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 01 D 39/14  
B 32 B 5/18  
B 01 D 69/02

②1	Deutsches Aktenzeichen:	690 23 650.6
⑥6	PCT-Aktenzeichen:	PCT/US90/04058
⑥8	Europäisches Aktenzeichen:	90 914 998.1
⑧7	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 91/01791
⑧6	PCT-Anmeldetag:	20. 7. 90
⑧7	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	21. 2. 91
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	13. 5. 92
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	15. 11. 95
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	21. 11. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
24.07.89 US 384585

⑦3 Patentinhaber:  
Gelman Sciences, Inc., Ann Arbor, Mich., US

⑦4 Vertreter:  
Serwe, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 54290 Trier

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL

⑦2 Erfinder:  
KENIGSBERG, Yitzchak, 49 100 Petah Tikvah, IL;  
SHCHORI, Ehud, 76 100 Rehovot, IL

⑤4 VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES PORÖSEN SUBSTRATS ZWECKS ERHALTUNG VON  
VERBESSERTEN WASSER- UND ÖLABWEISENDEN EIGENSCHAFTEN.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das  
erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und  
zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist  
(Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht  
worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 690 23 650 T 2

DE 690 23 650 T 2

## TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft wasser- und ölabweisende mikroporöse Substrate, die ihr wasser- und ölabweisendes Verhalten auch nach  
5 wiederholtem Waschen und wiederholter Einwirkung organischer Lösungsmittel beibehalten. Insbesondere beinhaltet die Erfindung das Imprägnieren eines mikroporösen Substrats mit einer Lösung eines fluorierten Monomers in einem Trägerlösungsmittel, Verdampfen des Lösungsmittels und Polymerisieren des Monomers an Ort und Stelle zur Bildung eines formschlüssigen, wasser- und  
10 ölabweisenden Überzugs, der mechanisch an dem Substrat haftet.

## AUSGANGSSITUATION DER ERFINDUNG

In vielen Situationen sind poröse Materialien wünschenswert, die  
15 Wasser und Öl abweisen, aber gleichzeitig für Luft und andere Gase durchlässig sind. Dies gilt besonders im Falle mikroporöser Materialien, die in vielen Fällen für den Durchgang eines bestimmten Gases ausgelegt sind, während sie den Durchgang eines breiten Spektrums von Flüssigkeiten verhindern. Diese Abweisungseigenschaft wird oft dadurch erzielt, daß  
20 Substrate, wie z. B. Papier, textile Stoffe oder Polymere, die eine poröse Struktur aufweisen, mit irgendeinem Chemikaliertyp behandelt werden, die sie öl- und/oder wasserabweisend macht. Im Idealfall sollten durch die Behandlung die Poren des Substrats nicht verschlossen oder der Durchfluß von Gasen nicht auf andere Weise eingeschränkt werden.

25  
Behandlungen zum Erzielen von Abweisungseigenschaften sind gut bekannt; jedoch haben bekannte Verfahren oft den Nachteil, daß wiederholte Wasser- oder Öleinwirkung, wie z. B. durch Waschen oder Trockenreinigung, die Wirksamkeit der Behandlung vermindert und das Substrat schließlich  
30 seine wasser- und ölabweisenden Eigenschaften verliert. Im Ergebnis ist es häufig notwendig, Substrate nach dem Waschen oder Trockenreinigen nachzubehandeln, um die gewünschten Abweisungseigenschaften aufrechtzuerhalten.

35  
Die Verwendung von fluorhaltigen Polymeren zu dem Zweck, Textilien wasser- und ölabweisende Eigenschaften zu verleihen, ist seit vielen Jahren praktiziert worden. Beispiele für solche Behandlungen sind Scotchguard®, vertrieben von der 3-M Company, und Zonyl®, vertrieben von DuPont. Die

Wirksamkeit dieser Behandlung wird durch Trockenreinigung mit Lösungsmitteln wie z. B. Perchlorethylen oder Freon® vermindert, und nach einer Trockenreinigung muß die Behandlung wiederholt werden.

5 In einigen Patentanmeldungen sind Verfahren und Produkte zur Behandlung von Substraten entwickelt worden, bei denen die wasser- und ölabweisenden Eigenschaften des Substrats angeblich auch nach wiederholtem Waschen oder Wasser- und Öleinwirkung erhalten bleiben. Zum Beispiel beschreibt die EP-A-0193370 A2 eine bestimmte Gruppe von fluorierten Poly-  
10 acrylaten und Polyacrylamiden mit kontrolliertem Vernetzungsgrad und Verfahren zu deren Herstellung. In dieser Veröffentlichung wird die Verwendung eines Monoacrylat- oder Monoacrylamid-Monomers und eines Diacrylat- oder Diacrylamid-Monomers zur Herstellung von fluorierten Polymeren offenbart (Spalte 1, Zeile 56-59; Spalte 2, Zeile 1-10). Die  
15 Polymerisation und Vernetzung der Monomere wird durch Anwendung von ultravioletter Strahlung oder von Elektronenstrahlen erzielt (Spalte 6, Zeile 40-43). Die Veröffentlichung lehrt, daß die Behandlung auf jedes beliebige Substrat anwendbar ist, um dieses wasser- und ölabweisend zu machen (Spalte 2, Zeile 61-65; Spalte 3, Zeile 1-5; Spalte 4, Zeile 3-5; Spalte 5, Zeile 44-50). Die Anmeldung diskutiert nicht die Behandlung im Zusammenhang mit einem porösen Substrat, bei dem die Polymerisation und Vernetzung an Ort und Stelle in einem einzigen Schritt auf der Substratoberfläche erfolgt, um auf dem Substrat einen formschlüssigen, mechanisch haftenden Überzug auszubilden. Außerdem ist festzustellen, daß  
20 die hier beschriebenen und beanspruchten speziellen Materialien in der Europäischen Patentanmeldung nicht angegeben sind.

Die JP-A-60.39482 offenbart ein Verfahren, das Textilien durch Verwendung eines Copolymers aus einem fluorierten und einem  
30 nichtfluorierten Monomer ölabweisend machen soll. Diese Anmeldung lehrt, daß die Verwendung einer Reihe von fluorierten Monomeren (die sich von denen der vorliegenden Erfindung unterscheiden) für die Erzielung ölabweisender Eigenschaften des textilen Stoffes verantwortlich ist, und betont außerdem die Notwendigkeit der Verwendung des nichtfluorierten  
35 Monomers zur Erzielung der Waschbarkeit. Die vorliegende Erfindung verwendet andere fluorierte Monomere und erfordert nicht die Verwendung des nichtfluorierten Monomers, liefert aber trotzdem eine stark verbesserte Waschfestigkeit. Ein weiteres Verfahren wird in der US-A-3847657 offenbart,

die ein Verfahren zum physikalischen Anpolymerisieren eines fluorierten Monomers an eine Polyesterfaser durch einen durch freie Radikale ausgelösten Prozeß lehrt. Dieses Verfahren und dessen Produkte unterscheiden sich grundlegend von denen der vorliegenden Erfindung.

5

Die FR-A-2243209 offenbart bekannte Perfluoralkylacryl- und -methacrylester und Polymerisationsprodukte von Perfluoralkylacrylesteren als Homopolymere oder Copolymere. Diese Homopolymere können zur Behandlung poröser und nichtporöser Substrate, wie z. B. von Textilien, zum Aufbringen  
10 oleophober, hydrophober oder schmutzabweisender Appreturen verwendet werden. Diese Verwendung zur Behandlung textiler Substrate steht in keinem Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung, die ein anderes Substrat betrifft - ein wasser- und ölabweisendes mikroporöses Substrat - sowie ein neuartiges Verfahren zu dessen Herstellung.

15

Hinsichtlich der Wasser- und Ölabweisung poröser Substrate sind zwei Typen von Benetzbarkeiterscheinungen von Interesse. Die erste Erscheinung betrifft die Neigung des Substrats, dem Durchgang von Flüssigkeiten durch das Substrat Widerstand entgegenzusetzen. Dieser Zusammenhang wird durch  
20 die folgende mathematische Formel beschrieben:

$$P = \frac{-4\gamma\cos\theta}{D}$$

wobei P den Durchbruchdruck bezeichnet, der erforderlich ist, um Flüssigkeit durch das Substrat zu pressen; gamma ( $\gamma$ ) die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, theta ( $\theta$ ) den Kontaktwinkel zwischen  
25 der Flüssigkeit und einer glatten Oberfläche des festen Stoffes und D den effektiven Porendurchmesser des Substrats bedeuten. Der Kontaktwinkel ( $\theta$ ) ist von der betreffenden Flüssigkeit und dem betreffenden Festkörper abhängig, und die Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) ist ein Kennwert der Flüssigkeit.

30

Der Zweck der Behandlung des Substrats ist die Erhöhung seines Abweisungsvermögens durch Vergrößern des Kontaktwinkels über 90°. Nach der Formel ist ein positiver Wert für den angelegten Druck nur für negative Werte von  $\cos\theta$  möglich. Folglich ist nur dann, wenn der Kontaktwinkel größer als 90° ist, ein positiver Durchbruchdruck erforderlich, um die  
35 Flüssigkeit durch das Substrat zu drücken. Zu beachten ist, daß der Kontaktwinkel sich durch die Behandlung des Substrats ändert, da er eine

eindeutige Funktion von der jeweiligen Flüssigkeit und der jeweiligen Oberfläche ist und die Oberfläche durch die Behandlung verändert wird. In einem hydrophoben porösen Substrat ist der Kontaktwinkel für Wasser größer als  $90^\circ$ , und man muß einen Flüssigkeitsdruck anwenden, um den Widerstand des Substrats gegen den Durchgang von Wasser zu überwinden. Bei einem Kontaktwinkel von weniger als  $90^\circ$  ist das Substrat an sich benetzbar, und ein normaler Flüssigkeitsdurchgang ist in Abwesenheit einer von außen angreifenden Kraft möglich.

Wie oben erwähnt, ist der Benetzungs- oder Kontaktwinkel außerdem von der beteiligten Flüssigkeit abhängig. Es gibt eine empirische, nahezu lineare Beziehung zwischen  $\cos \theta$  und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Je kleiner die Oberflächenspannung, desto größer wird  $\cos \theta$ . (Quelle: S. Wu in "Polymer Interface and Adhesion" (Polymergrenzfläche und Adhäsion), Marcel Dekker, 1982, S. 183). Die meisten organischen Flüssigkeiten haben eine viel niedrigere Oberflächenspannung (im Bereich von 18-40 dyn/cm) als Wasser (72 dyn/cm) und können daher poröse Substrate leichter benetzen und durchdringen. Die Wirksamkeit einer Ölabweisungsbehandlung wird daher normalerweise durch die Flüssigkeit mit der niedrigsten Oberflächenspannung charakterisiert, die das Substrat nicht benetzt und durchdringt. Lösungsmittel, wie z. B. Hexan ( $\gamma = 18$  dyn/cm), gehören zu den Flüssigkeiten mit der niedrigsten Oberflächenspannung und den schwierigsten Flüssigkeiten für diese Substrate.

Zu beachten ist, daß der Durchbruchdruck (P) außerdem umgekehrt proportional zum Porendurchmesser (D) ist. Folglich weisen mikroporöse Substrate mit Porendurchmessern von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ , wie z. B. Membranen und dergleichen, zehnmal höhere Durchbruchdrücke auf als Substrate mit Porengrößen von mindestens 10  $\mu\text{m}$ , wie z. B. Gewebe.

Der zweite mit dem Abweisungsvermögen eines porösen Substrats zusammenhängende Parameter betrifft die Reibung der Flüssigkeit bei ihrer Bewegung über die Substratoberfläche. Dieser Parameter kann von entscheidender Bedeutung sein, besonders im Falle einer mikroporösen Membran; da eine Flüssigkeit, auch wenn sie nicht durch die Membran hindurchtritt, an der Membranoberfläche haften und diese überziehen kann, so daß die Luft- oder Gasdurchlässigkeit der Membran auf ein Minimum

reduziert wird. Im Idealfall sollte ein Substrat nach Einwirkung einer Flüssigkeit an seiner Oberfläche keine Flüssigkeit zurückhalten.

Die an einer Flüssigkeit angreifende Reibungskraft, die ihre Bewegung  
5 quer über ein Substrat verhindert, kann durch einen Tropfengleitversuch  
gemessen werden. Bei diesem Versuch wird ein Tropfen von konstanter Größe  
(d. h. von 50  $\mu$ l oder 25  $\mu$ l) auf ein Substrat in horizontaler Lage  
aufgebracht. Das Substrat wird dann bis zu dem Winkel gekippt, bei dem der  
Tropfen sich zu bewegen beginnt. Dieser Winkel wird als Gleitwinkel  
10 bezeichnet, und je kleiner der Gleitwinkel, desto größer ist die Neigung  
der Flüssigkeit, nach der Einwirkung auf eine Oberfläche von dieser  
abzulaufen. Der Gleitwinkel ist von der Tropfengröße abhängig. Er wird mit  
zunehmender Schwere des Tropfens kleiner. Die Morphologie der Oberfläche  
ist gleichfalls von großer Bedeutung. Die Erfahrung zeigt, daß der  
15 Gleitwinkel mit zunehmender Offenheit der Oberfläche abnimmt,  
vorausgesetzt, daß die Oberfläche ausreichend hydrophob ist. Es wurde  
gezeigt, daß dies beispielsweise für mikroporöse PTFE-Membranen zutrifft.  
Die PTFE-Membran mit der größeren Porenengröße wies niedrigere  
Gleitwinkel auf. Das gleiche trifft auch bei der erfindungsgemäßen  
20 Behandlung zu.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Behandlung  
25 eines porösen Substrats zum Erzielen einer dauerhaften Wasser- und  
Ölabweisung unter gleichzeitiger Erhaltung seiner Porosität. Das Verfahren  
schließt den Schritt der Bereitstellung eines Fluoracrylat-Monomers mit der  
Formel  $(C_nF_{2n+1})(CH_2)_x(CHR)OCOCH=CH_2$  ein, wobei n eine ganze Zahl; x gleich  
0, 1, 2, oder 3 und R gleich H oder  $CH_2OCOCH=CH_2$  ist. Das Verfahren  
30 schließt ferner die folgenden Schritte ein: Einbringen des Monomers in ein  
Trägervehikel, um ein Gemisch der beiden Substanzen zu bilden; Imprägnieren  
des Substrats mit dem Monomergemisch; Entfernen im wesentlichen des  
gesamten Vehikels aus dem Substrat und Einleiten der Polymerisation des  
Monomers, zum Beispiel durch UV-Strahlung oder eine andere derartige  
35 Bestrahlung oder durch Beschuß mit Elektronenstrahlen. Nach dem Verfahren  
wird das Monomer zu einer formschlüssigen, öl- und wasserabweisenden  
Beschichtung polymerisiert, die mechanisch auf dem Substrat haftet.

In speziellen Ausführungsbeispielen der Erfindung weist das Monomer eine Anzahl von Homologen auf, die verschiedenen Werten von  $n$  entsprechen, wobei der Wert von  $n$  bei mindestens 5% der Homologen mindestens gleich 8 ist. In einem weiteren Ausführungsbeispiel haben mindestens 30% der  
5 Homologen einen  $n$ -Wert von mindestens 8. In einem weiteren Ausführungsbeispiel haben mindestens 50% der Homologen einen  $n$ -Wert von mindestens 8.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel weist das Verfahren den  
10 zusätzlichen Schritt der Bereitstellung eines Initiators, der aktivierbar ist, um die Polymerisation des Monomers auszulösen, sowie den zusätzlichen Schritt der Aktivierung des Initiators auf, wie z. B. durch Licht oder Wärme. In weiteren Ausführungsbeispielen kann dem Monomer ein Vernetzungsmittel beigemengt werden.

15

Die vorliegende Erfindung beinhaltet außerdem ein nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestelltes wasser- und ölabweisendes Substrat. Das Substrat ist dadurch gekennzeichnet, daß es durch Lösungsmittel mit einer Oberflächenspannung von  $230 \mu\text{N/cm}$  ( $23 \text{ dyn/cm}$ ) oder mehr nicht benetzt  
20 wird und für einen  $50 \mu\text{l}$ -Wassertropfen einen Gleitwinkel von weniger als  $60^\circ$  aufweist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

25 Fig. 1A zeigt eine schematische Schnittansicht eines porösen Substrats, das mit einer Lösung imprägniert ist, die ein Fluoracrylat-Monomer in einem Trägerlösungsmittel enthält;

Fig. 1B zeigt eine Darstellung des Substrats von Fig. 1A bei verdampftem Lösungsmittel; und

30 Fig. 1C zeigt eine Darstellung des Substrats von Fig. 1B nach Polymerisation des Monomers.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

35 Die vorliegende Erfindung schafft ein behandeltes poröses Substrat, das eine dauerhafte Wasser- und Ölabweisung aufweist. Im allgemeinen wird das Substrat durch Beschichten mit einem Fluoracrylat-Monomerengemisch, das weiter unten ausführlicher beschrieben wird, in einem Trägerlösungsmittel

behandelt. Das Beschichten kann beispielsweise durch Tauchbeschichten, Sprühen oder ähnliche, dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Nach dem Beschichten wird das Trägerlösungsmittel entfernt, und das Monomer wird an Ort und Stelle zu einem formschlüssigen Überzug auf dem Substrat  
5 polymerisiert. Sobald das Monomer polymerisiert, haftet es mechanisch an dem Substrat, wodurch ein Überzug gebildet wird, der die Topologie des Substrats bewahrt und durch Waschen oder mechanischen Abrieb nicht entfernt wird.

10 Erfindungsgemäß hergestellte Substrate können einschließen: Papier, Gewebe, Strick- bzw. Wirkware und Faservlies; mikroporöse synthetische Membranen, wie z. B. poröse Fluorkohlenstoffmembranen, die unter der Handelsbezeichnung Gore-Tex® von der Gore Corporation vertrieben werden; mikroporöse Acryl/Urethan-Membranen, wie sie in der US-A-4466931  
15 beschrieben und von der Gelman Sciences, Inc. unter der Handelsbezeichnung Sunbeam Process™ vertrieben werden; Acrylmembranen, wie z. B. die von der Gelman Sciences Inc. unter der Handelsbezeichnung Versapor® vertriebenen Membranen; Membranen aus aromatischem Polysulfon, die von der Gelman Sciences Inc. unter der Handelsbezeichnung Supor® vertrieben werden, sowie  
20 andere mikroporöse Membranen, die aus Polyamiden, PVDF, Polyethylen, Polypropylen, Polyurethanen, Vinyl und dergleichen hergestellt werden. Außerdem kann die Behandlung auf natürliche mikroporöse Materialien angewandt werden, wie z. B. auf Leder.

25 Fig. 1A - 1C zeigen in leicht schematisierter Form die erfindungsgemäße Beschichtung eines typischen porösen Substrats. In Fig. 1A ist ein Substrat 10 abgebildet, das typischerweise Tuch, Leder, Papier, eine mikroporöse Membran oder irgendein anderes Substrat ist. Gemäß der Abbildung weist das Substrat 10 eine Anzahl von durchgehenden Poren 12 auf.  
30 Diese Poren entsprechen Öffnungen zwischen Fasersträngen oder wirklichen Kanälen durch eine Membranschicht, und wie in der Abb. dargestellt, sind die Wände der Pore 12 von etwas unregelmäßiger Form, um anzudeuten, daß die Kanäle typischerweise gewunden sind. Wie ferner in Fig. 1A dargestellt, ist das Substrat 10 mit einer flüssigen Lösung 14 gesättigt, die zumindest ein  
35 fluoriertes Monomer in einem inerten Trägerlösungsmittel enthält. Wie nachstehend ausführlicher erläutert wird, kann das Lösungsmittel eines von mehreren Materialien aufweisen, die dem Substrat 10 und dem Monomer

gegenüber inert sind, und die Lösung kann durch eine Anzahl bekannter Beschichtungsverfahren aufgebracht werden.

In einem nachfolgenden Schritt wird das Lösungsmittel, wie in Fig. 1B gezeigt, im wesentlichen aus dem Substrat 10 verdampft und hinterläßt darauf eine formschlüssige Beschichtung, die sich aus dem Monomer zusammensetzt. Der Begriff "formschlüssige Beschichtung", wie er im Zusammenhang mit der vorliegenden Patentanmeldung gebraucht wird, bezeichnet eine Beschichtung, die sich an die allgemeine Topologie des Substrats anschließt, was allerdings so zu verstehen ist, daß die Beschichtung ein wenig in der Dicke variieren kann und die Geometrie des darunterliegenden Substrats nicht präzise zu reproduzieren braucht. Wie in der Abbildung dargestellt, bedeckt die formschlüssige Beschichtung 16 sowohl die Oberfläche des Substrats 10 als auch die Wände der Poren 12. Wenn auch die Beschichtung die Poren 12 etwas verengt, so ist doch feststellbar, daß nach der vorliegenden Erfindung die Poren nicht durch die Beschichtung verschlossen werden. Dieses Merkmal der vorliegenden Erfindung ist besonders wichtig im Zusammenhang mit der Behandlung von feinporigen Membranen (d. h. mit Porengrößen von höchstens  $0,2 \mu\text{m}$ ), da alles, was die Poren verengt, eine beträchtliche Erhöhung der Durchflußkennwerte der Membran bewirkt.

Zu beachten ist auch, daß in Fig. 1B die formschlüssige Beschichtung 16 auf beiden Oberflächen des Substrats 10 dargestellt ist. Es versteht sich, daß in bestimmten Fällen die Lösung so aufgebracht werden kann, daß sie nur eine Oberfläche oder irgendeinen anderen Teil der Membran überzieht; allerdings ist besonders charakteristisch, daß vorzugsweise die Innenwände der durchgehenden Poren beschichtet werden.

In einem nachfolgenden Schritt wird die formschlüssige Monomer-Beschichtung polymerisiert, und Fig. 1C zeigt die Membran 10 mit der formschlüssigen polymerisierten Schicht 16' darauf. Die Polymerisation der Monomerschicht kann durch das Auftreffen von Strahlung auf die Schicht ausgelöst werden, wie z. B. von ultravioletter Strahlung, sichtbarem Licht oder Elektronenstrahlen. Außerdem kann die Polymerisation in bestimmten Fällen durch chemische Prozesse ausgeführt werden, wie z. B. eine radikalische Polymerisation. Die genaue Ausführungsart der Polymerisation ist von dem Monomer sowie von anderen mitenthaltene Nebenreaktionspartnern

abhängig. Bemerkenswert ist bei dem beschichteten Substrat 10 von Fig. 1C die Tatsache, daß die darauf aufgebrauchte Polymerbeschichtung 16' zur Topologie des Substrats formschlüssig ist. Diese formschlüssige Beschichtung bewahrt die Porenstruktur 12 des Substrats, wobei sie dennoch  
5 das Innere der Poren überzieht. Da die Beschichtung im wesentlichen ununterbrochen ist und sich zumindest durch einige der Poren des Substrats erstreckt, wird sie folglich auf dem Substrat mechanisch verriegelt. Dieses Merkmal stellt einen wichtigen Aspekt der vorliegenden Erfindung dar. Die mechanisch verriegelte Beschichtung wird folglich auf dem Substrat  
10 festgehalten und ist daher durch bei Reinigungsprozessen verwendetes Wasser oder Lösungsmittel oder durch mechanischen Abrieb, Stoß- oder andere Kräfte nicht entfernbar.

Da das Substrat wirksam in das Polymer "eingehüllt" wird, können  
15 seine Oberflächeneigenschaften sehr einschneidend verändert werden. Zum Beispiel kann das Substrat, wie in den folgenden Beispielen veranschaulicht, sehr stark hydrophob und oleophob gemacht werden und dabei trotzdem die physikalischen und topologischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials beibehalten. Dies ist ein wichtiger Unterschied zu  
20 bekannten Verfahren, die zwar eine Modifikation der Gesamt-Oberflächeneigenschaften eines Materials bewirken, häufig aber deren Poren verstopfen oder auf andere Weise ihre Topologie zerstören.

In einem typischen bekannten Verfahren wird ein poröses Substrat mit  
25 einer Lösung eines polymerisierten Materials behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine Rückstandsschicht auf dem Substrat; es ist jedoch festgestellt worden, daß durch Verdampfungseffekte, die aus der Wanderung des Lösungsmittels durch die Poren während der Verdampfung resultieren, eine Neigung zum Transport und zur Konzentration polymerisierten  
30 Materials an den Porenöffnungen entsteht, wodurch diese Öffnungen stark verengt werden. Bei den durch solche Verfahren beschichteten porösen Materialien wird die Porenstruktur zerstört oder stark vermindert. Außerdem werden polymere Materialien, die durch solche bekannten Verfahren auf Lösungsmittelbasis auf Substrate aufgebracht werden, mit der gleichen  
35 Leichtigkeit durch ähnliche Lösungsmittel von den Substraten entfernt. Im Gegensatz dazu sind erfindungsgemäße Beschichtungen sehr widerstandsfähig gegen Abwaschen durch eine große Vielfalt von Lösungsmitteln.

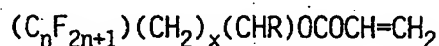
Die vorliegende Erfindung wird nachstehend hinsichtlich verschiedener, bei ihrer Ausführung verwendeter Materialien sowie durch die weiter unten dargelegten experimentellen Ergebnisse ausführlicher beschrieben.

5

#### DAS MONOMER

Das in der Lösung verwendete Fluoracrylat-Polymer hat die folgende allgemeine Struktur:

10



wobei n eine ganze Zahl,; x gleich 0, 1, 2, oder 3 und R gleich H oder  $\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  ist. In den bevorzugten Ausführungsbeispielen hat n einen Wert von mindestens 8 und ist besonders bevorzugt gleich 8, 10 oder 12. In vielen Fällen setzt sich das Fluoracrylat-Monomer aus einem Gemisch von Homologen zusammen, die verschiedenen Werten von n entsprechen. Es hat sich gezeigt, daß für hervorragende Ergebnisse mindestens 5% der Homologen einen n-Wert von mindestens 8 haben sollten, und daß am besten mindestens 30% der Homologen einen n-Wert von mindestens 8 aufweisen sollten. Im Idealfall sollten 50% der Homologen einen n-Wert von mindestens 8 haben.

Monomere dieses Typs können unter Anwendung wohlbekannter Verfahren von einem versierten Chemiker ohne weiteres synthetisiert werden. Außerdem sind viele dieser Materialien im Handel erhältlich. Die DuPont Corporation vertreibt eine Gruppe von Fluoracrylat-Monomeren unter der Handelsbezeichnung Zonyl®. Diese Materialien sind mit unterschiedlichen Homologenverteilungen erhältlich. Wie weiter unten näher erläutert wird, sind die unter der Bezeichnung "TA-N" vertriebenen Zonyl®-Materialien bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung besonders gut brauchbar.

#### DAS LÖSUNGSMITTEL

Es gibt eine Vielzahl von Lösungsmitteln, die zum Auflösen des Monomers verwendet werden können und seine Ablagerung als dünne Schicht auf dem Substrat unterstützen. Die Lösungsmittel sollten nicht mit dem Monomer oder dem Substrat reagieren und ziemlich leicht flüchtig sein, um eine leichte Entfernung zu ermöglichen. Es gibt eine Anzahl von Fluorkoh-

35

lenstoff-Lösungsmitteln, die von der DuPont Corporation unter der Handelsbezeichnung Freon® vertrieben werden, und es hat sich gezeigt, daß das Material mit der Bezeichnung Freon® 113 ein bevorzugtes Material ist. Andere Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Methylenchlorid, 5 Perchlorethylen und andere derartige halogenierte Lösungsmittel, können entsprechend verwendet werden, ebenso wie Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, wie auch Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe und dergleichen. Wie man aus dem späteren experimentellen Abschnitt erkennen wird, können zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate 10 auch Emulsionen auf Wasserbasis vorteilhaft eingesetzt werden.

#### POLYMERISATIONS-INITIATOREN

Wie dem Fachmann bekannt, kann die Polymerisation von Acrylat- 15 Monomeren durch die verschiedensten Mechanismen initiiert werden. In vielen Fällen wird Strahlungsenergie in Form von Ultraviolett-Energie zur Auslösung des Polymerisationsprozesses ausreichen. Die Polymerisation kann auch durch Beimengen von Photosensibilisatoren und/oder Photoinitiatoren zur Monomerlösung ausgelöst werden. Zu einigen bevorzugten Photoinitiatoren 20 gehört ein Produkt, daß von der Sartomer Corporation unter der Bezeichnung KBI vertrieben wird und allgemein aus Benzoldimethylketal (BDK) besteht. Andere Photoinitiatoren, die gewöhnlich in strahlungshärtenden Formulierungen verwendet werden und aus verschiedenen Derivaten von Benzophenon und anderen aromatischen Ketoverbindungen bestehen sind ähnlich 25 gut brauchbar, vorausgesetzt, daß sie sich bis zu einer ausreichenden Konzentration im Trägerlösungsmittel und nach Entfernung des Trägerlösungsmittels in dem Monomerengemisch lösen. Einige dieser Verbindungen werden unter den Handelsbezeichnungen Irgacure 184 (Ciba Geigy) und Darocur 1173 (Merck) vertrieben.

30

Wie dem Fachmann bekannt, kann Sauerstoff viele Polymerisations- prozesse stören. Im Einklang mit der vorliegenden Erfindung ist festgestellt worden, daß die Polymerisation vorzugsweise in einer Atmosphäre ausgeführt wird, die weniger als 200 ppm Sauerstoff enthält. Es 35 hat sich gezeigt, daß Sauerstoffgehalte von mehr als 200 ppm die Oberflächenenergie des Polymers erhöhen. Es besteht die Ansicht, daß dieser Effekt auf die Entstehung von Peroxy-Radikalen zurückzuführen ist, die

schließlich zum Oberflächeninhibierungseffekt und zur Bildung polarer oxygenierter Gruppen an der Oberfläche führt.

Die Polymerisation von Fluoracrylat-Monomeren kann auch durch Beschuß  
5 des Monomers mit einem Elektronenstrahl ausgelöst werden, in welchem Falle keine Initiatorverbindung im Gemisch erforderlich ist. In anderen Fällen kann die Polymerisation auf thermischem Wege initiiert werden. Wenn eine radikalische Polymerisation angewandt werden soll, wird dem Gemisch ein Initiator wie etwa Benzoylperoxid zugesetzt. Typischerweise wird der  
10 Initiator durch Erhitzen aktiviert, um freie Radikale freizusetzen, die den Polymerisationsprozeß einleiten.

#### VERNETZUNGSMITTEL

15 In einigen Fällen ist es auch wünschenswert, der Monomerlösung ein Vernetzungsmittel beizumengen. Die dem Fachmann wohlbekannten Vernetzungsmittel reagieren zusätzlich so, daß sie die Polymerkette an verschiedenen Stellen vernetzen und dadurch ihre Löslichkeit in Lösungsmitteln weiter verringern und ihre mechanische Bindung an das  
20 Substrat verstärken. Es gibt eine breite Vielfalt von dem Fachmann bekannten Vernetzungsmitteln für Polymere vom Acrylat-Typ. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Vernetzungsmitteln umfaßt die Acrylate, insbesondere Mono-, Di-, Tri- und Polyacrylate, die mit dem Fluoracrylat-Monomer in der jeweiligen Lösung im Trägerlösungsmittel verträglich (d. h. zumindest  
25 teilweise darin löslich) sind. Polyacrylamide sind als Vernetzungsmittel gleichfalls von erheblichem Nutzen. Das Vernetzungsmittel sollte vorzugsweise auch nach dem Verdampfen des Trägerlösungsmittels in dem Fluor-Monomer löslich sein. Zum Beispiel können Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) oder Hexandioldiacrylat (HDDA) vorteilhaft als Vernetzungsmittel  
30 eingesetzt werden. Der Anteil von Vernetzungsmitteln in der Lösung liegt typischerweise im Bereich von 0-80% des Monomerengemischs und am besten im Bereich von 5-30% des Fluoracrylat-Monomers.

Im Vorstehenden sind zwar Monomerlösungen und geeignete Initiatoren  
35 und Vernetzungsmittel und dergleichen beschrieben worden; dies ist aber so zu verstehen, daß eine Lösung der Reaktionspartner im strengen Sinne nicht erreicht zu werden braucht. In einigen Fällen können vorteilhaft Emulsionen

oder nur teilweise gelöste Materialien zur Behandlung eines porösen Substrats verwendet werden.

#### DAS SUBSTRAT

5

In Verbindung mit der erfindungsgemäßen Behandlung kann jedes beliebige Substrat verwendet werden. Mikroporöse Membranen stellen eine besonders bevorzugte Gruppe von Substraten dar. Im allgemeinen sind mikroporöse Membranen durch eine Struktur gekennzeichnet, die verschiedene

10 Porengrößen im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  einschließt. Ein besonders bevorzugtes Material ist das in der US-A-4466931 offenbarte Sunbeam Process™-Material von Gelman Sciences Inc., dessen Offenbarung hier zur Bezugnahme einbezogen wird. Eine andere Membran ist die von Gelman Sciences Inc. unter der Bezeichnung Versapor® vertriebene mikroporöse Acrylat-

15 Membran. Ein weiterer Typ des mikroporösen Substrats ist eine von W.L. Gore and Associates hergestellte poröse Polytetrafluorethylen-Membran. Die Porengrößen dieser speziellen Membranen liegen typischerweise im Bereich von 0,02 bis 3,0  $\mu\text{m}$ . Weitere Membranen, die in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind mikroporöse Polyamid-,

20 PVDF-, Polyolefin- und Polyurethan-Membranen, wie z. B. die von Millipore, Pall, F.M. Cuno, 3M und anderen vertriebenen Produkte. Weitere Substrate schließen Gewebe und Faservliese, Papier, Leder oder irgendein anderes derartiges Material ein. Außerdem ist zu beachten, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungen nicht auf die Verwendung von porösen

25 Materialien im strengen Sinne beschränkt sind, sondern vielmehr auf jede Oberfläche aufgebracht werden können, die nichtbenetzbar gemacht werden soll. Zum Beispiel können die Beschichtungen auf Glas, Kunststoffe, Holz, Keramik und dergleichen aufgebracht werden.

#### 30 BESCHICHTUNGSVERFAHREN

Wie weiter oben erwähnt, können zum Abscheiden des Monomerengemischs auf dem porösen Substrat die verschiedensten Beschichtungsverfahren angewandt werden. Es kann eine Tauchbeschichtung angewandt werden, bei der

35 ein Substrat, vorzugsweise in Form einer Bahn, mit Hilfe einer Walzenreihe durch ein Bad des Monomerengemischs transportiert wird. Die imprägnierte Membran wird dann über eine Trockenwalze gezogen oder durch einen Trockenkanal transportiert, in dem das Trägerlösungsmittel verdampft wird.

vorzugsweise zur Rückgewinnung. In anderen Fällen wird das Wulstbeschichtungsverfahren angewandt, bei dem eine in einem Lösungsbad angeordnete Walze einen Film in Kontakt mit einem Substrat bringt, das anschließend zu einer Trockenwalze oder zu einem Trockenkanal transportiert wird. Die Wulstbeschichtung hat den Vorteil, daß sie eine sorgfältige Steuerung der Menge des Beschichtungsgemischs erlaubt, die auf das Substrat aufgebracht wird, wodurch Abfall vermieden und eine genaue Steuerung der Schichtdicke ermöglicht wird. Andere Verfahren, wie z. B. Sprühen und dergleichen, können auf ähnliche Weise angewandt werden.

10

Es hat sich gezeigt, daß das Trocknen ziemlich wichtig ist, wenn beste Ergebnisse erzielt werden sollen. Wenn das beschichtete Substrat beim Einleiten der Polymerisation noch mit Lösungsmittel befeuchtet ist, werden die Grundeigenschaften des Produkts beeinträchtigt, vermutlich durch Entstehung abweichender Polymormorphologien und/oder als Ergebnis einer schlechten Haftung des polymerisierten Materials auf dem Substrat. Es hat sich gezeigt, daß zu langes Trocknen gleichfalls zu schlechteren Ergebnissen führen kann, die auch auf eine teilweise Verdampfung bestimmter Komponenten der Monomerlösung zurückzuführen sind. Die jeweiligen Trocknungsbedingungen sind von der Art des Lösungsmittels, der Art des Substrats und der Dicke und Porosität des Substrats abhängig.

20

TABELLE 1

Probe No. Typ	Hexan 18,4	Heptan 20,3	Kerosin 27	Gleitwinkel	Luftdurchfluß	% Monomere	Monomer
1	+	-	-	49	290	1	A
2	-	-	-	49,5	209	2	A
3	+/-	-	-	65	334	1	B
4	-	-	-	58,5	248	2	B
5	+	+	+	>90	225	1	C
6	+	+	+/-	80,9	399	2	C
7	+	+/-	-	65	239	1	D
8	+/-	-	-	58	177	2	D
9	+	+	+	>90	355	1	E
10	+	+	+/-	84	345	2	E
11	+	-	+	>90	237	1	F
12	+	+	+/-	83	264	2	F
13	+	+	+	83	209	1	F
14	+	+	+	82,5	164	2	F
15 *	+	+	-	NA	460	2	G
16	+	+	+	>90	800	keins	keins
17	+	+	+	30	2000	keins	keins

\* Benetzt durch Isopropylalkohol, aber nicht benetzt durch Methanol (Oberflächenspannung 22,6 dyn/cm)

TABELLE 1A

Monomer	Formel	% n-Wert im Gemisch				
		6	8	10	12	
A	$(C_n F_{2n+1}) - CH_2 - CH_2 - OCOCH=CH_2$	0.7	52	32	13	
B	$(C_n F_{2n+1}) - CH_2 - CH_2 - OCOCH=CH_2$	<2.5	95-100	<2.5	--	
C	$(C_n F_{2n+1}) - CH_2 - CH_2 - OCOCH=CH_2$	95	<5	--	--	
D	$(C_n F_{2n+1}) - CH_2 - CH_2 - OCOCH=CH_2$	45	31	13	8	
E	$C_7 F_{15} CH_2 OCOCH=CH_2$					
F	$C_6 F_{13} CH_2 CHOCOCH=CH_2$ $CH_2 OCOCH=CH_2$					
G	$C_8 F_{17} SO_2 N(C_2 H_5) CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$					

TABELLE 1B  
Abstoßung des Lösungsmittels

	Lösungsmittel	Oberflächenspannung	Benetzung
5	Hexan	18,43	-
	Heptan	20,30	-
	Xylen	30,10	-
	Methylenchlorid	26,52	-
	Chloroform	27,14	-
10	Tetrachlorkohlenstoff	26,95	-
	Perchlorethylen	32,3	-
	Trichlorethylen	29,5	-
	Tetrahydrofuran	26,4	-
	Ether	17,01	+
15	Aceton	23,70	-
	Diisobutylketon		-
	Isopropanol	21,7	-
	Methanol	22,61	-
	Methylcarbitol	34,4	-
20	Butylacetat	25-28	-
	Diisopropyladipat	31,5	-
	Diisobutyladipat	33,4	-
	Butylcelluloseacetat	30,3	-
	Dibutylphthalat	33,4	-
25	Dimethylformamid	37	-
	Freon®	17,75	+
	Florinert® FC75 (3M)	15,1	+
	Methylethylketon	24,6	-
	Dimethylpolysiloxan	20,1	-
30	Kerosin	36,1	-

## EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Es gibt eine große Zahl von Anwendungen für beschichtete Membranen, die hydrophob und oleophob sind. Im allgemeinen müssen solche Membranen drei  
 5 Eigenschaften aufweisen: (1) eine gute Luftdurchlässigkeit, (2) die Fähigkeit, einem Flüssigkeitsdruck über einen langen Zeitraum zu widerstehen und (3) schnelles Abfließen einer Flüssigkeit von der Oberfläche, um die Luftdurchlässigkeit aufrechtzuerhalten.

Ein Anwendungsbeispiel für derartige Membranen ist eine mikroporöse Lüftungseinrichtung zur Verwendung in einer intravenösen Leitung. Die Lüftungseinrichtung besteht typischerweise aus einer 0,02 µm dicken hydrophoben mikroporösen Membran, die im Gebrauch über lange Zeiträume einer wäßrigen Multivitaminlösung mit niedriger Oberflächenspannung ausgesetzt  
 10 ist. Die meisten unter solchen Bedingungen eingesetzten mikroporösen Membranen behalten die drei oben beschriebenen Eigenschaften nicht bei. Zum Beispiel ist festgestellt worden, daß eine UV-gehärtete Membran von dem in der EP-A-216622 beschriebenen Typ, die 9 bis 17% UV-gehärtetes Fluoracrylat-Monomer der Formel  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCOCH=CH_2$  enthält, beim  
 15 Wasserdurchbruchdrucktest stark hydrophob ist; wenn die Membran jedoch mehrere Stunden lang mit Multivitaminlösung benetzt wurde, lief diese nicht vollständig ab und hinterließ eine dünne Wasserschicht auf der porösen Oberfläche. Diese dünne Wasserschicht verhinderte den Luftdurchgang durch die Membran. Es besteht die Ansicht, daß die Fluorkohlenstoffgruppen an der  
 20 Oberfläche der Membranporen wegen der flexiblen Polyurethanstruktur, mit der sie verbunden sind, so beweglich sind, daß sie sich ins Innere der Polymerstruktur eingraben können; wenn diese über einen langen Zeitraum wäßrigen Lösungen ausgesetzt wird. Im Ergebnis "haftet" das Wasser an dem Polymer an den Stellen, wo ein physischer Kontakt zwischen Wasser und  
 25 Polymer besteht. Die innere Porenoberfläche, die sich nicht in direktem Kontakt mit Wasser befindet, bleibt hydrophob. Daher wird das Abfließen der wäßrigen Lösung von der Membranoberfläche beeinträchtigt, auch wenn der Wasserdurchbruchdruck der Membran nicht beeinträchtigt wird. Eine Behandlung der gleichen Membran mit einer Silikonverbindung oder mit einem fluorierten  
 30 Polymer, das unter der Handelsbezeichnung Scotchguard® 326 vertrieben wird, verbesserte die Eigenschaften der Membran; aber diese Verbesserung verminderte sich mit der Zeit bei fortgesetzter Einwirkung der Multivitaminlösung, vermutlich durch Abwaschen der Behandlungssubstanz oder wegen einer ähnlichen Segmentbewegung, durch welche die Fluorgruppe  
 35

eingegraben und von der Lösung entfernt wird. Der Ersatz durch eine stark hydrophobe PTFE-Fluorpolymermembran bei dieser speziellen intravenösen Anwendung erforderte, daß die Porengröße der Membran auf  $0,02\text{ }\mu\text{m}$  reduziert wurde, um ein hinreichendes Abweisungsvermögen gegen die Lösung zu schaffen; 5 die kleine Porengröße dieser Membran führte jedoch zu einer geringen Luftdurchlässigkeit.

Die Benetzbarkeit einer besonders behandelten Membran ist eine Funktion von der Porengröße der Membran, der Natur der Membranoberfläche und 10 der Natur der Flüssigkeit, die zum Benetzen der Membran verwendet wird. Wie die Durchbruchdruckgleichung zeigt, muß der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens bei einer nichtporösen Oberfläche größer als  $90^\circ$  sein, um eine Nichtbenetzbarkeit zuzulassen.

15 BENETZBARKEIT, TABELLEN 1, 1A UND 1B:

Die Benetzbarkeit von mit verschiedenen Fluoracrylat-Monomeren behandelten Membranen wurde abgeschätzt, indem eine Anzahl von Proben hydrophober Membranen mit einer Porennenngröße von  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  (Gelman Sciences 20 Sunbeam Process™-Membran) mit verschiedenen Fluoracrylat-Monomeren beschichtet und die Benetzbarkeit, der Gleitwinkel sowie der Luftdurchfluß des Endprodukts bewertet wurden. Daten von den Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

25 Die Benetzbarkeit wurde visuell bestimmt, indem man feststellte, ob eine auf die Membran aufgebrachte Flüssigkeit innerhalb weniger Sekunden in diese eingesaugt oder auf der Oberfläche gehalten wurde. Ein Pluszeichen (+) zeigt an, daß das Material durch ein gegebenes Lösungsmittel benetzt wird, während ein Minuszeichen (-) anzeigt, daß es nicht benetzt wird. Die 30 Versuchsreihe wurde mit den Lösungsmitteln durchgeführt, die in der Tabelle angegeben sind, in der auch die Oberflächenspannungswerte der verschiedenen Lösungsmittel in dyn/cm aufgeführt sind. Die Probe 15 wurde auch mit Isopropylalkohol ( $21,7\text{ dyn/cm}$ ) und Methanol ( $22,6\text{ dyn/cm}$ ) getestet. Der Gleitwinkel ist im Zusammenhang dieser Tabelle als der Winkel definiert, bei 35 dem ein  $50\text{ }\mu\text{l}$ -Wassertropfen über eine Membranoberfläche zu gleiten beginnt. Der Luftdurchfluß wurde gemessen, indem ein Druck, der 80 cm Wassersäule entsprach, an einen Membranabschnitt von  $5\text{ cm}^2$  angelegt und die durchströmende Luftmenge in Milliliter pro Minute gemessen wurde.

In Tabelle 1A sind die Monomere aufgeführt, die zum Beschichten der verschiedenen Membranproben von Tabelle 1 verwendet wurden. In allen bei den beschichteten Membranen von Tabelle 1 angegebenen Lösungen wird das Fluor-Monomer zusammen mit einem HDDA Vernetzungsmittel in einem Verhältnis von 4 zu 1 verwendet, mit Ausnahme der Proben 13 und 14, die kein Vernetzungsmittel enthalten. Die Proben 1-16 enthalten außerdem 5 pph (bezogen auf den Monomergehalt der Formulierung) Benzyl dimethylketal-Photoinitiator. Die Probe 16 war eine unbehandelte Membran, und die Probe 17 war eine mikroporöse PTFE-Membran mit einer Porengröße von 0,2  $\mu\text{m}$ . In allen Fällen wurde das Monomer als 1%- oder 2%-ige Lösung in Freon® 113 aufgebracht.

Man wird feststellen, daß die Proben 1 und 2, die einem Monomer entsprechen, das hauptsächlich aus Homologen mit einem n-Wert von 8, 10 oder 12 besteht (mittleres n annähernd gleich a), hervorragende Ergebnisse lieferten. Die Membran wurde im allgemeinen durch Lösungsmittel nicht benetzt und hatte einen Gleitwinkel für Wasser von annähernd 50°, im Vergleich zu einem Gleitwinkel von mehr als 90° bei der unbehandelten Membran von Probe 16. Außerdem wird der Luftdurchfluß durch die Membran bei einer annehmbaren Geschwindigkeit gehalten. Die Proben 3 und 4, die einem Fluoracrylat-Monomer mit einem nahezu reinen C8-Homologen entsprechen, waren bezüglich der Nichtbenetzung und des Gleitwinkels fast ebenso gut wie das für die Proben 1 und 2 verwendete Material. In den Proben 5 und 6 wird ein Monomer verwendet, das fast vollständig aus C6-Homologen besteht, und die Gebrauchsleistung ist wesentlich schlechter. Diese Membranen sind nicht sehr oleophob und weisen einen hohen Gleitwinkel auf. Die Proben 7 und 8 sind aus einem Monomerengemisch mit annähernd 45% C6-Material und 55% höheren Homologen abgeleitet. Die Gebrauchsleistung ist etwas besser. Die Proben werden durch Heptan und Kerosin nicht benetzt, obwohl die Gleitwinkel noch ziemlich hoch bleiben. Die Proben 9 und 10 wurden mit einem etwas anderen Monomer mit einer Fluorkohlenstoff-Kettenlänge von C7 behandelt und zeigten im allgemeinen eine schlechte Gebrauchsleistung.

Die Proben 11 bis 14 beziehen sich auf andere Fluoracrylat-Materialien vom Diacrylat-Typ, und wie zu erkennen ist, war ihre Gebrauchsleistung ähnlich der des Monoacrylats mit der C6-Perfluorgruppe. Die Probe 15 veranschaulicht die Ergebnisse, die unter Verwendung eines Fluoracrylat-Monomers erzielt wurden. Diese Membran wird auch durch Isopropylalkohol, aber nicht von Methanol benetzt. Der Gleitwinkel wurde nicht gemessen, obwohl der Luftdurchfluß ziemlich hoch ist.

In Tabelle 1B sind weitere Benetzbarkeitsdaten für ein typisches erfindungsgemäßes beschichtetes Material angegeben, nämlich für die Probe 2 aus Tabelle 1. In Tabelle 1B sind experimentelle Daten für eine große Auswahl von Lösungsmitteln mit den verschiedensten Oberflächenspannungen  
5 zusammengefaßt. Es ist klar, daß die vorliegende Erfindung das Substrat für Lösungsmittel mit Oberflächenspannungen von 18 dyn/cm oder mehr nichtbenetzbar macht.

Die Schlußfolgerung aus den Daten der Tabellen 1, 1A und 1B ist, daß  
10 durch Beschichten von Membranen mit Fluoracrylat-Monomeren des oben beschriebenen Typs eine hervorragende Nichtbenetzbarkeit durch Lösungsmittel mit Oberflächenspannungen von nur 18 dyn/cm erzielt wird.

#### VERBESSERTE WASCHBARKEIT, TABELLE 2

15

Eines der wichtigsten Erkenntnisse in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung ist die Tatsache, daß das Verfahren eine stark verbesserte Waschbarkeit liefert, vermutlich durch die mechanische Fixierung der Beschichtung an dem porösen Substrat. Erfindungsgemäß beschichtete Substrate  
20 können trocken gereinigt, mit Waschmitteln gewaschen oder Ölen oder Fetten ausgesetzt werden, ohne ihre wasser- und ölabweisenden Eigenschaften zu verlieren. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu bekannten Beschichtungen und Verfahren, bei denen Monomere vorpolymerisiert und anschließend auf ein Substrat aufgebracht werden.

25

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der verschiedene Substrate durch Polymerisation an Ort und Stelle und durch Aufbringen eines vorpolymerisierten Materials aus einer Lösung beschichtet wurden. Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Eigenschaften der beschichteten  
30 Substrate wurden sowohl vor als auch nach dem Waschen mit Lösungsmittel gemessen. In dieser Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Substrate verwendet. Das erste Substrat war eine hydrophobe Sunbeam Process™-Membran mit 0,1 µm Porengröße und ist in der Tabelle mit "S" bezeichnet. Das zweite Substrat war eine Acrylmembran mit 0,2 µm Porengröße, die von der Gelman  
35 Sciences Corporation unter der Handelsbezeichnung Versapor® 200 vertrieben wird und in der Tabelle mit "V" bezeichnet ist. Beide Membranen wurden mit dem Polymer beschichtet, das aus dem mit "A" bezeichneten Fluoracrylat-Monomer in Tabelle 1A abgeleitet wird.

Im Falle der Polymerisation an Ort und Stelle wurde das Monomer in einer Freon® 113-Lösung zu etwa 2% aufgelöst. Ein Photoinitiator (BDK) wurde in einem Anteil von 5 pph (bezogen auf das Monomer) zugesetzt. Die Lösung wurde zum Imprägnieren der Membranen verwendet; die Membranen wurden  
5 getrocknet und gehärtet, indem man sie zweimal in einer Stickstoffatmosphäre (mit 10-100 ppm Sauerstoff) unter einer einzelnen Mitteldruck-quecksilberlampe (Hanovia) mit 78 W/cm (200 W/Zoll) mit einer Bandgeschwindigkeit von 10m/min hindurchlaufen ließ. Die UV-Lampe war mit einem Parabolspiegel ausgestattet, wobei sich die Probe annähernd in der  
10 Brennfläche der Strahlung bewegte.

Im Falle des vorpolymerisierten Materials wurde durch Bestrahlung von 30% des Monomers in Freon 113 in Gegenwart von 0.3 pph Photoinitiator ("BDK") eine Polymerlösung hergestellt. Die Lösungen wurden nach einer  
15 Reinigung mit Stickstoff in Glasfläschchen verschlossen, und die Polymerisation erfolgte durch Bestrahlung der Fläschchen mit einer 78 W/cm (200 W/Zoll)-Quecksilberlampe in einer Position außerhalb des Brennpunkts in 17-25 cm Abstand von der Brennfläche der Lampe. Die Bestrahlung wurde 12-30 Minuten lang ausgeführt und ergab eine sehr zähflüssige Lösung. Die  
20 Umsetzung wurde mittels Gaschromatographie zu 97-98% bestimmt. Das vorpolymerisierte Material wurde in Freon 113 in den angegebenen Konzentrationen von annähernd 1 oder 2% aufgelöst. Der Luftdurchfluß und die Benetzung durch Lösungsmittel der so hergestellten Proben wurden vor und nach dem Waschen mit dem Lösungsmittel Freon® 113 gemessen.

TABELLE 2

Probe	Substrat	Monomeren- gemisch	Polymerisations- verfahren	% Feststoffe	Waschen in Freon	Luft- durchfluß	Benetzung				
							Hexan	Heptan	Decan	Xylen	Kerosin
1	S	keins	NA	NA	-	750±60	+	+	+	+	+
2	S	poly-A	Lösung	1	-	270±60	+	+	+	+	-
3	S	poly-A	Lösung	2	-	110±30	+	+	+	+/-	-
4	S	poly-A	Lösung	2	+	830±30	+	+	+	+	+
5	S	A	in situ	2	+	500	-	-	-	-	-
6	V	keins	NA	NA	-	1070±20	+	+	+	+	+
7	V	poly-A	Lösung	1	-	364±4	+	+	+	+	+/-
8	V	poly-A	Lösung	2	-	130±40	+	+	+	+	-
9	V	poly-A	Lösung	2	+	1035±20	+	+	+	+	+
10	V	A	in situ	1	-	760±30	-	-	-	-	-
11	V	A	in situ	1	+	833±24	+	+	-	-	-
12	V	A	in situ	2	-	215±13	-	-	-	-	-
13	V	A	in situ	2	+	342±25	+	+	-	-	-
14	V	A/HDDA (80/20)	in situ	1	-	700±40	-	-	-	-	-
15	V	A/HDDA (80/20)	in situ	1	+	785±20	-	-	-	-	-
16	V	A/HDDA (80/20)	in situ	2	-	550±70	-	-	-	-	-
17	V	A/HDDA (80/20)	in situ	2	+	640±60	-	-	-	-	-

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß das vorpolymerisierte Material (z. B. die Proben 2-4, 7-9) Membranen mit viel schlechteren Benetzungseigenschaften und Luftdurchflußeigenschaften ergab als das an Ort und Stelle polymerisierte Material (Proben 5, 10-17). Außerdem ist das Ergebnis der Behandlung mit dem vorpolymerisierten Material nicht dauerhaft. Wie aus der Tabelle erkennbar, führt das Waschen der beschichteten Membran mit Freon® nach der Beschichtung zu einer wesentlichen Verschlechterung der Eigenschaften der mit einer Lösung von vorpolymerisiertem Material beschichteten Membran, verschlechtert aber nicht die Eigenschaften der Membran, die mit dem an Ort und Stelle polymerisierten Material beschichtet ist. Dieser Befund ist besonders überraschend und der Erwartung widersprechend angesichts der Tatsache, daß Freon® für das polymerisierte Material ein gutes Lösungsmittel ist. Es wird vermutet, daß die mechanische Fixierung des an Ort und Stelle polymerisierten Materials an die poröse Struktur der Membran das Material gegen Entfernung durch das Lösungsmittel schützt. Die Tatsache, daß das an Ort und Stelle polymerisierte Material eine so viel bessere Leistung aufweist als das gleiche Polymer in Lösung, ist unerwartet und äußerst vorteilhaft.

## 20 ELEKTRONENSTRAHLHÄRTUNG

Wie weiter oben festgestellt, können die Monomere auf dem Substrat durch die verschiedensten Verfahren polymerisiert werden, wie z. B. durch Ultraviolethärtung und durch freie Radikale ausgelöste Härtung, wie weiter oben diskutiert und beschrieben wurde. Die Härtung kann auch durch Beschuß mit Elektronenstrahlen ausgeführt werden. In diesem Beispiel wurde eine hydrophobe Sunbeam Process™-Membran mit einer Porengröße von 0,1 µm in eine Freon® 113-Lösung getaucht, die ein 2%-iges Gemisch des Monomers D aus Tabelle 1A zusammen mit dem Vernetzungsmittel Trimethylolpropantriacyrylat (TMPTA) in einem Gewichtsverhältnis von 80 zu 20 enthielt. Die beschichtete Membran wurde getrocknet und einem Elektronenstrahlbeschuß von 2 Mrad (Elektronenvorhang, Energy Sciences, Woburn, Mass.) unter einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt, die weniger als 500 ppm Sauerstoff enthielt.

35

Eine 5 cm<sup>2</sup>-Scheibe der so beschichteten Membran wies bei einem hydrostatischen Druck von 80 cmWs einen Luftdurchfluß von 400 ml/min auf. Im Vergleich dazu betrug der Luftdurchfluß 850 ml/min für die gleiche Membran in unbehandeltem Zustand. Die unbehandelte Membran zeigte nach einer

wenige Sekunden dauernden Einwirkung einer Multivitaminlösung oder von gewöhnlichem Wasser keinen Luftdurchfluß. Die behandelte Membran zeigte nach einer bis zu 20 Stunden dauernden Einwirkung jeder der beiden Lösungen keine Abnahme des Luftdurchflusses. Der Luftdurchfluß der feuchten Membran wurde  
5 gemessen, indem man eine Membran verwendete, deren glatte Oberfläche in Kontakt mit einer Lösung gehalten wurde, die Membran einige Sekunden lang vertikal ablaufen ließ, wonach der Luftdurchfluß unter einem Druck gemessen wurde, der 80 cmws entsprach und an die horizontale feuchte Oberfläche angelegt wurde.

10

#### EFFEKTE VON VERNETZUNGSMITTELN, TABELLEN 3, 4:

Es ist festgestellt worden, daß zusammen mit dem Fluoracrylat-Monomer ein Vernetzungsmittel beigemischt werden kann. Die Vernetzungsmittel weisen  
15 Comonomere auf, die das Monomer entweder gleichzeitig mit dessen Polymerisation oder in einem Nachpolymerisationsschritt vernetzen können. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Vernetzungsmitteln sind die Di-, Tri- oder Polyacrylate.

TABELLE 3

Probe	Behandlungslösung Feststoffverhältnis			Luft- durchfluß	Benetzung (Oberflächenspannung in dyn/cm)					
	Monomer A	HDDA	BDK		C <sub>6</sub> 18,4	C <sub>7</sub> 20,3	C <sub>8</sub> 21,8	C <sub>10</sub> 23,5	IPA 21,7	K 27,6
1	100	0	5	500	-	-	-	-	-	-
2	80	20	5	540	-	-	-	-	-	-
3	50	50	5	615	+	-	-	-	-	-
4	50	50	2	645	+	-	-	-	-	-
5	37,5	62,5	5	695	+	+/-	+/-	-	-	-
6	25	75	5	735	+	+/-	+/-	-	-	-
7	0	0	0	900	+	+	+	+	+	+

TABELLE 4

Probe	Monomer A	HDDA	SR257	C2000	BDK	Luft- durchfluß	Benetzung					
							C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	K
1	-	-	-	-	-	900	+	+	+	+	+	+
2	37,5	62,5	-	-	5	720	+	+/-	+/-	-	-	-
3	37,5	50	12,5	-	5	715	+	+/-	+/-	-	-	-
4	37,5	-	-	62,5	5	645	+	+/-	+/-	-	-	-
5	37,5	-	62,5	-	5		+	+	+	+/-	-	-

Tabelle 3' faßt die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammen, in der verschiedene Anteile eines Vernetzungsmittels einem Monomer zugesetzt wurden, das an Ort und Stelle auf einer Membran polymerisiert wurde. Die Membran der Versuchsreihe von Tabelle 3 war eine Sunbeam Process™-Membran mit einer Porengröße von 0,1 µm und wurde mit einem 2%-igen Gemisch aus den aufgeführten Feststoffen in einem Freon® 113-Lösungsmittel behandelt. Die Härtung erfolgte ebenso wie beim vorhergehenden Beispiel. Nach dem Beschichten und Härten wurde jede der Proben mit Freon® gewaschen, und der Luftdurchfluß sowie die Benetzung durch Lösungsmittel wurden wie oben gemessen. In Tabelle 3 und Tabelle 4 bezeichnen die Symbole "C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>" die entsprechenden Kohlenwasserstoffe von Hexan bis Dodecan. Das Symbol "IPA" bezieht sich auf Isopropylalkohol, und "K" bedeutet Kerosin.

Das in diesem Falle verwendete Vernetzungsmittel war Hexandiolacrylat (HDDA). Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß durch Zugabe von bis zu 50% Diacrylat-Vernetzungsmittel die Luftdurchflußeigenschaften der beschichteten Membran verbessert wurden, ohne deren Lösungsmittelabweisungseigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen. Es ist allgemein festgestellt worden, daß ein Bereich von 0 bis 50% des HDDA-Vernetzungsmittels optimal ist. Die Zugabe des Vernetzungsmittels ist besonders vorteilhaft, weil es neben der Verbesserung der Luftdurchflußeigenschaften die Kosten der Beschichtung vermindert, da das Vernetzungsmittel selbst viel billiger ist als das Fluoracrylat-Monomer. Allgemein hat sich gezeigt, daß bis zu 80% des Monomers durch das Vernetzungsmittel ersetzt werden können. Außerdem ist festgestellt worden, daß andere Di-, Tri- und Polyacrylate auf ähnliche Weise eingesetzt werden können.

Andere reaktive Comonomere und Oligomere können gleichfalls auf ähnliche Weise dem System beigemischt werden. Zum Beispiel können Monoacrylester oder Acrylamide verwendet werden, die mit dem Fluor-Monomer verträglich sind. Octadecylacrylat, das von der Sartomar Corporation unter der Bezeichnung SR257 vertrieben wird, ist ein weiteres, bei der vorliegenden Erfindung brauchbares Monomer, ebenso wie ein langkettiges C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Diacrylat, das von der Sartomar Corporation unter der Handelsbezeichnung Chemlink 2000 vertrieben wird. In Tabelle 4 sind Daten für diese Verbindungen zusammengefaßt. Im allgemeinen ist es wünschenswert, daß jedes verwendete Vernetzungsmittel zusammen mit dem Fluor-Monomer löslich ist; jedoch ist eine vollständige Verträglichkeit nicht unbedingt erforderlich.

TMPTA ist nicht voll verträglich mit dem Monomer A, jedoch hat sich gezeigt, daß es eine Membran mit guter Lösungsmittelabweisung liefert.

## LÖSUNGSMITTEL

5

Wenn auch die meisten der folgenden Ergebnisse aus Beschichtungen abgeleitet wurden, die auf klaren Lösungen der Reaktionspartner in Freon® basierten, so hat sich doch gezeigt, daß die verschiedensten Lösungsmittel verwendet werden können, vorausgesetzt, daß sie die Reaktionspartner  
10 solvatisieren können und leicht verdampft werden.

Ferner sind echte Lösungen keine Vorbedingung für die Anwendung dieser Technologie. In einigen Fällen können weniger umweltbelastende wäßrige Lösungen eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß Emulsionen verwendbar  
15 sind. Zum Beispiel wurde aus einer wäßrigen Lösung durch die folgenden Schritte eine Beschichtung hergestellt. Eine konzentrierte Emulsion wurde durch Einrühren eines Gemischs aus 40 Teilen Monomer A, HDDA, BDK-Photoinitiator und Freon® 113 in einem Gewichtsverhältnis von 90/10/5/26,25 in ein Gemisch aus 3,15 Teilen Hydroxypropylcellulose (KLUCEL EF), 2,2  
20 Teilen einer oberflächenaktiven Substanz (Tetronic 707, BASF) und 59,85 Teilen Wasser hergestellt. Die Emulsion wurde durch weitere Zugabe von Wasser auf 2% aktive Monomere verdünnt und im Tauchverfahren auf eine Sunbeam Process™-Membran aufgebracht. Diese Membran ließ man vor der Strahlungshärtung 30 Minuten bei Raumtemperatur trocknen. Die Härtung wurde  
25 gemäß der obigen Beschreibung ausgeführt, und es zeigte sich, daß eine Probe von 5 cm<sup>2</sup> der Membran nach dem Waschen mit Freon® einen Luftdurchfluß von 560 ml/min bei einem Druck von 80 cmWs aufwies. Im Vergleich dazu beträgt der Luftdurchfluß bei der ursprünglichen Membran 1110 ml/min. Die beschichtete Membran war durch Xylol und Kerosin nicht benetzbar.

30

## SUBSTRATE - TABELLE 5

Wie weiter oben erwähnt, kann die vorliegende Erfindung in Kombination mit den verschiedensten Substraten ausgeführt werden. In Tabelle 5 sind  
35 Einzelheiten einer Versuchsreihe angegeben, in der eine der erfindungsgemäßen Beschichtungen auf eine Gruppe von Substratmaterialien aufgebracht wurde und Eigenschaften der resultierenden beschichteten Materialien gemessen wurden. Zu den Substraten gehörten im allgemeinen mikroporöse Membranen, Papier, Gewebe und Faservlies.

Die Probe 1 wies eine hydrophile Sunbeam Process™-Membran auf, die aus einem Copolymer aus acryliertem Polyurethanharz und Acrylmonomeren bestand, während die Probe 11 eine hydrophobe Sunbeam Process™-Membran mit der Bezeichnung IVVB200 aufwies, die von Gelman Sciences Inc. beziehbar und den in den früheren Beispielen verwendeten Membranen ähnlich ist. Die Membranprobe 2 war eine Polytetrafluorethylen-Membran, die von Gelman Sciences Inc. unter der Bezeichnung TF200 erhältlich ist. Die Proben 3 und 4 waren Poly(ethersulfon)-Membranen, die von Gelman Sciences Inc. unter der Handelsbezeichnung Supor vertrieben werden; das Material der Probe 5 wurde mit Grade (Qualität) C200, das der Probe 6 mit 450, und das der Probe 7 mit 50 bezeichnet. Die Membran 8 war eine Polyamid-(Nylon-) Membran in Handelsqualität, die von Gelman Sciences unter der Bezeichnung Versapor® 200 bzw. 3000 vertrieben wird. Das Material von Probe 12 wies Papier in Fotokopierqualität auf. Das Material von Probe 13 wies Nylontaftgewebe auf, und das Material von Probe 14 wies ein Polyester-Spinnvliesmaterial mit 67,8 g/m<sup>2</sup> (2,0 Unzen/Yard<sup>2</sup>) auf, das von der Eaton-Dikeman Corporation unter der Handelsbezeichnung Hollytex 3254 vertrieben wird.

Die Proben von Tabelle 5 wurden jeweils mit einem Gemisch aus dem Monomer vom Typ A in Tabelle 2 und einem HDDA-Vernetzungsmittel sowie einem Benzylidimethylketal-(BDK-) Photohärtungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 80/20/5 beschichtet. Das Gemisch wurde in Freon® 113-Lösungsmittel in den angegebenen Konzentrationen aufgelöst. Beschichtung und Härtung erfolgten wie bei den früheren Beispielen.

Die Porosität der Membran wurde nach einem Freon®-Blasenbildungspunkt-Verfahren gemessen, bei dem eine Seite einer Membran einem Freon® 113-Volumen ausgesetzt wurde, während die andere Seite unter Luftdruck gesetzt wurde. Es wurde der Druck in Bar gemessen, der zum Durchdrücken von Luftblasen durch die Membran in das Freon® erforderlich war. Im allgemeinen wird man feststellen, daß die erfindungsgemäße Behandlung, wenn überhaupt, nur eine geringe Auswirkung auf den Blasenbildungspunkt hatte. Der Luftdurchfluß wurde wie in den früheren Beispielen gemessen. Der Wasserdurchbruchwert für verschiedene beschichtete Membranen wurde gemessen, indem der Druck in Bar ermittelt wurde, der zum Durchdrücken von Wasser durch die beschichtete Membran erforderlich war.

Die Benetzungseigenschaften der beschichteten Membranen und der anderen beschichteten Substrate wurden entsprechend der früheren

Beschreibung gemessen, und man wird feststellen, daß die erfindungsgemäße Behandlung ziemlich wirksam alle Materialien mit unterschiedlicher Morphologie (porös, gewirkt, gewebt, vliesartig usw.) sowie alle Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung für eine große Anzahl von Lösungsmitteln

5 nichtbenetzbar machte. Alle getesteten Materialien wurden von Lösungsmitteln mit Oberflächenspannungen von nur 23 dyn/cm nicht benetzt, und die meisten behandelten Materialien wurden von Lösungsmitteln mit Oberflächenspannungen von nur 18-20 dyn/cm nicht benetzt.

TABELLE 5

Probe	Material	Poren- größe µm	Fest- stoffe	Blasenbildungspunkt		Luftdurchfluß		Benetzung						Wasser- durchbruch	Gießwinkel (25 µl)
				Original	behandelt	Original	behandelt	C <sub>6</sub> 18,4	C <sub>7</sub> 20,3	C <sub>8</sub> 21,8	IPA 21,7	C <sub>10</sub> 23,5	MeOH 22,6	K 27	
1	hydrophiles Acryl/Urethan	0.1	2	1.7	1.6	1082	740	-	-	-	-	-	-	5.1	18-35
2	PTFE	0.2	2	1.1	1.0	2165	1879	+/-	+/-	+	+	-	-	ND	27-55
3	PVDF	0.2	2	1.1	1.1	532	512	+	+	+	+	-	-	ND	28-37
4	PVDF	0.02	2	ND	ND	190	175	-	-	-	-	-	-	ND	47-50
5	Polysulfon	0.2	2	1.1	1.1	2137	2053	+	+	-	+/-	-	-	4.2	12-25
6	Poly(ethersulfon)	0.45	2	0.92	0.82	2611	2380	-	-	-	-	-	-	2.95	5-7
7	Poly(ethersulfon)	0.05	2	2.9	3.0	413	343	-	-	-	-	-	-	ND	>90
8	Polyamid	0.2	2	1.27	1.15	743	719	-	-	-	-	-	-	3.0	40-42
9	Acryl	0.2	2	0.99	0.93	1100	970	+/-	-	-	-	-	-	3.7	>90
10	Acryl	3.0	0.5	0.120	0.115	23600	22000	-	-	-	-	-	-	0.426	0-10
11	hydrophobes Acryl/Urethan	0.1	2	1.5	1.5	740	550	-	-	-	-	-	-	5.3	65-75
11a	"	0.2	1	1.0	1.0	2500	2500	+	+/-	-	-	-	-	3.4	13-17
12	Papier		2					-	-	-	-	-	-		ND
13	Nylongewebe		2					+	-	-	-	-	-		ND
14	Polyesterspinnvlies		2					+	+	+/-	+/-	-	-		ND
15	Glasfaservlies		2					-	-	-	-	-	-		17-22

Folglich ist im Einklang mit den Prinzipien der vorliegenden Erfindung festgestellt worden, daß wesentliche Vorteile bei der Beschichtung poröser Substrate durch Beschichten der Substrate mit einem Fluoracrylat-Monomer erzielt werden, das anschließend an Ort und Stelle polymerisiert wird. Durch eine auf diese Weise erfolgende Polymerisation haftet die fertige Beschichtung mechanisch an dem Substrat und bildet einen formschlüssigen und wasserabweisenden Überzug. Diese Beschichtung ist sehr widerstandsfähig gegen Lösungsmittelangriff und liefert ein beschichtetes Material mit hoher Gasdurchlässigkeit und einem wesentlichen Öl- und Wasserabweisungsvermögen.

Es versteht sich, daß die vorstehende Diskussion und die Beispiele als nähere Erläuterung bestimmter Merkmale der vorliegenden Erfindung gedacht sind. Dies ist so zu verstehen, daß die Erfindung mit einer Vielzahl fluorierter Monomere ausgeführt werden kann und daß die hier beschriebenen Zusammensetzungen ferner in Kombination mit verschiedenen anderen Vernetzungsmitteln, Comonomeren, Härtungsmitteln und dergleichen verwendet werden können. Die Beschichtungen können auf die verschiedensten natürlichen und synthetischen Substrate aufgebracht werden und in einigen Fällen auch nichtporösen Substraten wesentliche Vorteile verleihen, nämlich in den Fällen, wo eine Verstärkung der Wasser- und Ölabweisung solcher Materialien wünschenswert ist. In solchen Fällen sorgt die Mikrotextur des Substrats selbst für eine wesentliche mechanische Haftung und Bindung der Beschichtung an das Substrat. Anderenfalls kann das nichtporöse Substrat durch Ätzen, Abrieb oder irgendein derartiges Strukturierungsverfahren vorbereitet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Behandlung eines porösen Substrats (10) zum Erzielen einer dauerhaften Wasser- und Ölabweisung unter gleichzeitiger Erhaltung  
5 seiner Porosität, mit den folgenden Verfahrensschritten:
  - A) Bereitstellen eines Fluoracrylat-Monomers (16) mit der Formel:  
 $(C_nF_{2n+1})(CH_2)_x(CHR)OCOCH=CH_2$ , wobei n eine ganze Zahl, X gleich 0, 1, 2 oder 3 und R gleich H oder  $-CH_2OCOCH=CH_2$  ist;
  - B) Einbringen des Monomers (16) in ein Trägervehikel, um ein  
10 Gemisch (14) der beiden Substanzen zu bilden;
  - C) Imprägnieren des Substrats (10) mit dem Monomerengemisch (14);
  - D) Entfernen im wesentlichen des gesamten Vehikels aus dem Substrat (10); und
  - E) Einleiten der Polymerisation des Monomers (16), wodurch das  
15 Monomer (16) zu einer formschlüssigen, öl- und wasserabweisenden Beschichtung (16') polymerisiert wird, die mechanisch auf dem Substrat haftet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Monomer (16) eine Anzahl von  
20 Homologen aufweist, die verschiedenen Werten von n entsprechen, und wobei mindestens 5% der Homologen einen Wert n von mindestens 8 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei mindestens 30% der Homologen einen Wert n von mindestens 8 aufweisen.  
25
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei mindestens 50% der Homologen einen Wert n von mindestens 8 aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, das als weiteren Schritt das Bereitstellen  
30 eines Initiators aufweist, der aktivierbar ist, um die Polymerisation des Monomers (16) auszulösen, und wobei der Schritt zum Einbringen des Monomers (16) in ein Trägervehikel den weiteren Schritt zum Einbringen des Initiators in das Vehikel einschließt, und wobei der Schritt zum Einleiten der Polymerisation des Monomers (16) die Aktivierung des Initiators aufweist.  
35
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Schritt zur Bereitstellung eines Initiators das Bereitstellen eines Photoinitiators aufweist und der Schritt zur Aktivierung des Initiators eine Bestrahlung des Photoinitiators mit Licht aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Schritt zur Bereitstellung eines Initiators das Bereitstellen eines radikalischen Initiators aufweist, und wobei der Schritt zur Aktivierung des Initiators das Erwärmen des Initiators aufweist.

5

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt zum Einleiten der Polymerisation des Monomers (16) einen Beschuß des Monomers mit einem Elektronenstrahl aufweist.

10 9. Verfahren nach Anspruch 1, das den weiteren Schritt der Bereitstellung eines Vernetzungsmittels zum Herstellen eines Monomerengemischs einschließt, und der Schritt zum Einbringen des Monomers (16) in ein Trägervehikel den weiteren Schritt zum Einbringen des Monomerengemischs in das Trägervehikel einschließt, und der Schritt zum Einleiten der Polymerisation des Monomers  
15 (16) den weiteren Schritt einer Aktivierung des Vernetzungsmittels einschließt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Schritt zur Bereitstellung eines Vernetzungsmittels das Bereitstellen einer Substanz aufweist, die aus der  
20 Gruppe ausgewählt ist, die im wesentlichen aus Monoacrylaten, Diacrylaten, Triacrylaten, Polyacrylaten, Monoacrylamiden und deren Kombinationen besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt zum Einbringen des  
25 Monomers (16) in ein Trägervehikel das Einbringen einer ausreichenden Monomermenge in ein Trägervehikel aufweist, so daß das Substrat (10) bei der Imprägnierung mit dem Monomerengemisch (14) annähernd 0,1 - 10 Gew.-% des Monomers (16) aufnimmt.

30 12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt zum Einbringen des Monomers (16) in ein Trägervehikel das Einbringen des Monomers (16) in ein Fluorkohlenstoff-Vehikel aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt zum Einbringen des  
35 Monomers (16) in ein Trägervehikel das Einbringen des Monomers (16) in eine wäßrige Emulsion eines nichtwäßrigen Lösungsmittels aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Schritt zur Bereitstellung eines Vernetzungsmittels das Bereitstellen eines Vernetzungsmittelanteils von bis zu 80 Gew.-% des Monomerengemischs aufweist.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Schritt zur Bereitstellung eines Vernetzungsmittels das Bereitstellen eines Vernetzungsmittelanteils von bis zu 50 Gew.-% des Monomerengemischs aufweist.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat (10) ein Polymersubstrat ist, das aus einem Polymer hergestellt wird, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die im wesentlichen aus Polytetrafluorethylen, Vinyl, Polyamid, Polyurethan, Polyvinylidenfluorid, Polypropylen, Polyethylen, Polysulfon, Poly(ethersulfon) und deren Kombinationen besteht.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat (10) aus einem Material hergestellt wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die im wesentlichen aus Geweben, Wirk- oder Strickwaren, Vliesstoffen, Papier, Leder und deren Kombinationen besteht.
- 20 18. Öl- und wasserabweisende mikroporöse Membran, die aufweist:  
eine dichte poröse Membran (10), d.h. eine Membran mit einer Porengröße von 0,2 µm oder weniger, mit einer Porenstruktur (12);  
eine formschlüssige Beschichtung (16') aus einem Fluoracrylat-Polymer, die so auf die Membran und deren innere Porenstruktur aufgebracht wird, daß  
25 die Porenstruktur erhalten bleibt, wobei das Polymer aus einem Monomer (16) mit der Formel  $(C_nF_{2n+1})(CH_2)_x(CHR)OCOCH=CH_2$  abgeleitet ist, wobei n eine ganze Zahl, x gleich 0, 1, 2 oder 3 und R gleich H oder  $-CH_2-OCOCH=CH_2$  ist, wobei das Monomer (16) eine Anzahl von Homologen mit verschiedenen Werten von n einschließt, und wobei mindestens 5% der Homologen einen Wert n von  
30 mindestens 8 aufweisen.
19. Mikroporöse Membran nach Anspruch 18, wobei n = 8, 10 oder 12 ist.
20. Mikroporöse Membran nach Anspruch 18, wobei die formschlüssige  
35 Beschichtung (16') aus einem Gemisch von annähernd 20 bis 100% Gew.-% des Monomers und annähernd 0 bis 80% Gew.-% eines Zusatzmonomers abgeleitet wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die im wesentlichen aus Monoacrylaten, Diacrylaten, Triacrylaten, Polyacrylaten, Monoacrylamiden und deren Kombinationen besteht.

FIG - 1A

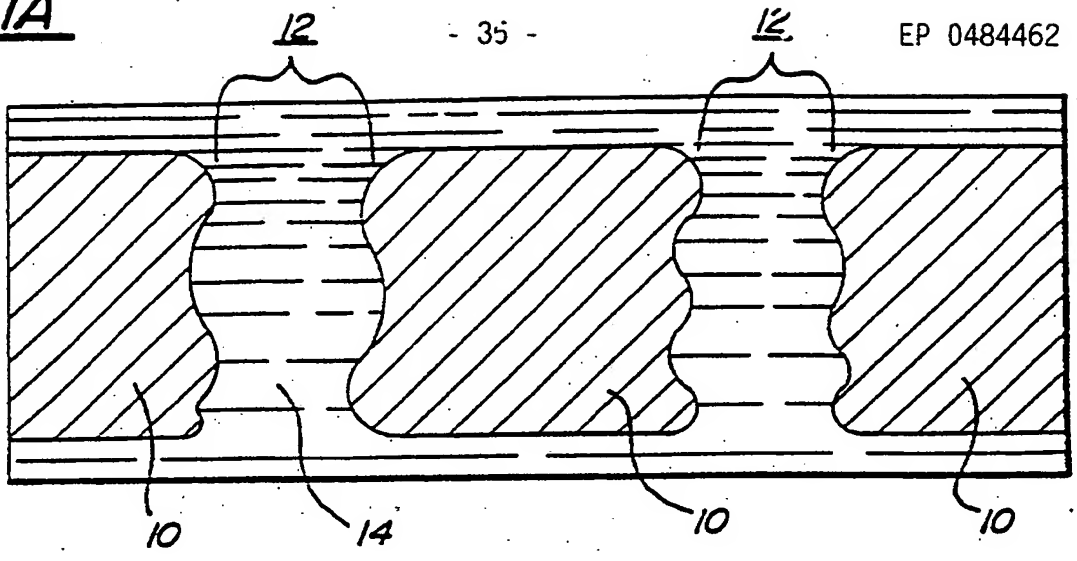


FIG - 1B

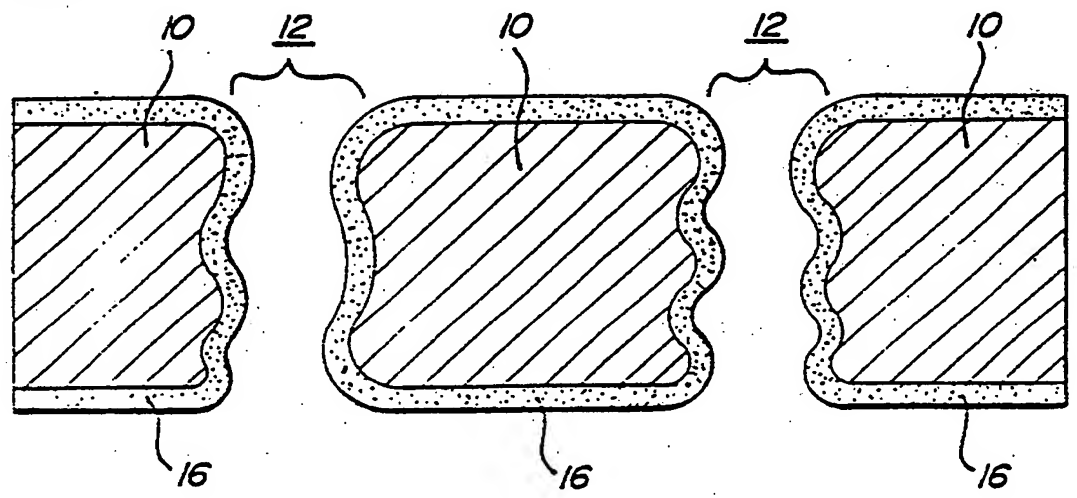


FIG - 1C

